

电极过程动力学反应速率常数测量的若干方法

韩联欢^{a*}, 郭佳瑶^b, 崔苗苗^b

^a 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 机电工程系, 福建 厦门 361005

^b 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

摘要

电子转移反应的标准反应速率常数是电化学反应的“本征”动力学性质, 也是电极过程动力学研究的重要内容之一, 对于电极反应的机理和路径的理解以及电催化剂和电池材料等的筛选和理性设计均具有重要意义。本文将主要介绍电化学反应速率常数测定的实验方法, 包括极化曲线、旋转圆盘、超微电极、扫描电化学显微镜、电化学阻抗谱、电流阶跃、电势阶跃以及循环伏安等方法, 以期对开展电极过程动力学研究的相关研究人员和学生有所裨益。

关键字: 反应速率常数; 传质速率; 稳态方法; 暂态方法

在电极过程动力学研究中, 我们使用电流或电流密度来表示电极表面氧化还原反应的强弱或速率, 其等于阴极电流密度(i_c)与阳极电流密度(i_a)的加和, 大小往往和电极材料、氧化还原物种、电极电势以及与电极反应偶联的传质过程有关。如果电极电势等于反应体系的平衡电势($\varphi = \varphi_{\text{eq}}^0$), 即超电势(η)为 i_0 , 此时应有 $i_c = i_a$ 。该情况下可以统一用 i_0 表示, 即为交换电流密度。根据理论推导, 其表达式为 $i_0 = nFk^0 c_{\text{O}}^{*(1-\alpha)} c_{\text{R}}^{*\alpha}$ 。显然, 其大小与过电势和传质过程无关, 但是与反应体系中的氧化还原物种浓度有关。而 k^0 则为电极反应的标准速率常数, 即当电极电势为反应体系的标准平衡电势以及反应物为标准浓度时电极反应的速率, 其量纲为“ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ”, 与反应物浓度无关, 也可以看作是 $\varphi = \varphi_{\text{eq}}^0$ 是反应粒子越过活化能垒的速度。 k^0 的大小与电极材料的性质(如电催化活性、活化中心的密度等)、氧化还原物种的反应性质(如分子结构、反应路径等)有关, 是电化学反应体系的“本征”参数, 是理解电极反应的机理和路径、筛选和设计电催化剂和电池材料等的重要依据。

实验上测定 k^0 的方法多种多样。然而不同实验方法的实验条件及操作要求各有差别, 其可测

得的速率常数上限也不尽相同, 往往可能得出不同的实验结果; 况且不规范的数据选取和处理会导致较大的误差甚至错误。以上因素可能导致不同实验之间的数据可比性变差以及数据分析的可靠性不足。本文将以简单电子转移反应($\text{O} + ne \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{R}$)为例, 对电化学反应速率常数测定的实验方法, 包括常见的稳态和暂态方法进行梳理, 以期为开展电极过程动力学研究和从事相关工作的人员提供一定借鉴。

1. 电化学中电极反应的可逆性

在讨论之前, 有必要厘清电极反应的可逆性这一重要但是容易混淆的概念, 其在不同的场景下有不同的定义或描述[1]。首先是化学可逆性, 即反应方向的可逆性, 指的是对于某一个电极半反应, 若施加相反的电势或电流, 则仅发生该半反应的逆反应。例如, 铂电极在含有 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的水溶液中, 若对其施加 0.46 V (vs. SHE)的电极电势, 则发生 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e$, 施加 0.26 V (vs. SHE)的电极电势, 则发生 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 而不发生其他副反应, 那么我们认为该反应方向

收稿日期: 2023-04-10; 修订日期: 2023-06-27; 录用日期: 2023-09-25; 网络出版日期: 2023-09-25

* 通讯作者, 韩联欢, Tel: (86-592)18638012492, E-mail: hanlianhuan@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 22202166, No. 21827802, No. 22132003和No. 22021001)和中央高校基本科研业务费专项资金(No. 20720230076)资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2303241>

1006-3471/© 2024 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

可逆。又如芳香卤化物 (ArX) 的电化学还原产物为 Ar 和 X。由于芳基自由基 Ar· 很容易复合, 其逆反应很难发生, 该反应是化学不可逆的。另外一种可逆性定义则是严格意义上的热力学可逆, 指的是电化学反应体系在任何时候都处于热力学平衡状态。显然, 所有实际的电化学过程都是以有限的速率发生的, 无法达到严格的热力学可逆条件, 况且人们也无法在热力学可逆条件下分析其动力学过程。

不同于热力学中的可逆与不可逆, 电动力学可逆通常指的是当电荷转移速率足够快, 电化学反应体系满足在任意时刻电极表面的 O 和 R 的浓度都遵循 Nernst 方程, 该电化学体系可叫做可逆体系或 Nernstian 体系 [1]。通常在该状态下电荷转移步骤为非控制步骤, 且其反应速率远大于速率控制步骤的反应速率。若考虑极端简单的情况, 即仅考虑表面电荷转移过程和由扩散引起的物质传递过程, 其他诸如副反应、前置及后续反应、吸脱附等表面过程均可忽略, 那么电化学反应过程由传荷和传质步骤串联而成, 其可逆性与传荷速率 (k^0) 和传质速率 (m_T) 的相对大小有关。若 $k^0 \geq m_T$, 则为动力学可逆; 相反地, 若 $k^0 \leq m_T$, 则为动力学不可逆; 若 k^0 与 m_T 相当, 则为动力学准可逆。

显然, 若控制不同条件, k^0 和 m_T 的大小及相对大小将会改变, 其可逆性也会不同。例如氢的氧化还原在汞电极上的 i_0 约为 $1.7 \times 10^{-12} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 为典型的不可逆过程; 而其在铂电极上

的 i_0 则大约为 $1.6 \times 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 为典型的可逆过程。又如, k^0 为 $0.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的氧化还原电对在常规电极的循环伏安 (扫速为 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 中表现为典型的可逆电化学行为特征, 而在超微电极 (电极半径 $r_0 = 1 \mu\text{m}$) 上则表现出一定的准可逆特征 (如图 1 所示)。因此需要注意, 即使是同一个反应, 在不同的条件下, 也可能表现出不同的可逆性特征。

对于某一特定的电子转移速率常数为 k^0 的电化学氧化还原反应, 可以根据其电化学行为特征判断其可逆性, 进而估算 k^0 的大小。以最常见常规尺寸电极 (直径为 1 mm) 的循环伏安 (扫速为 100 mV) 为例, 若其氧化还原峰峰差 ($\Delta E_p = \Delta E_{pa} - \Delta E_{pc}$) 小于 $59 \text{ mV}/n$, 则为可逆体系, 其 k^0 不小于 $0.06 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。若要定量地测定 k^0 , 则需要减小扩散层厚度 (δ), 提高传质速率 ($m_T = \frac{D}{\delta}$), 使得电化学反应处于不可逆或准可逆状态, 然后根据其电化学响应曲线, 经过解析或数值计算得到较为精确的 k^0 。通常在某个条件的传质速率决定了在该条件下能够获得的 k^0 的上限。表 1 给出了不同条件下的传质速率表达式 [1, 2], 由此可以估计相应的实验条件下可测量的 k^0 上限。

2. 动力学反应速率常数的测量方法

根据测量时电极表面及其附近溶液所处的状态, 大体可以分为稳态方法和暂态方法。稳态方法主要是极化曲线方法, 为了提高其检测上限, 可引入强制对流或缩小电极尺寸, 进而降低电极表面的扩散层厚度, 衍生出了旋转圆盘电极方法、超微电极方法以及扫描电化学显微镜方法。由于对电极表面状态的扰动足够小, 电化学阻抗谱也属于稳态方法。对于一些难以甚至无法达到稳态的电化学体系, 如产物为自由基进行快速衰变, 或有后续的快速均相化学反应, 则需要使用暂态方法。常用的暂态方法主要包括电流阶跃法、电势阶跃法和循环伏安法。下面主要对以上方法进行介绍。

2.1. 稳态测量方法

2.1.1. 极化曲线方法

极化曲线是一种重要的测定电极反应动力学的方法。当电极表面发生电化学极化, 且不发生浓度极化时, 其净电流密度满足:

$$i = i_0 \left[-\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (1)$$

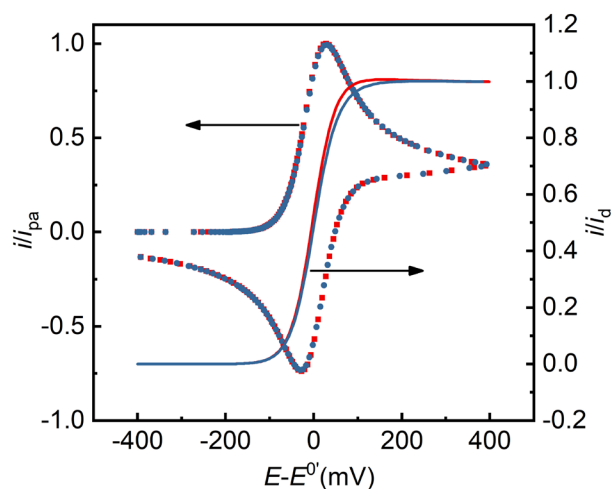


图 1 不同条件下的循环伏安曲线对比。 $D_O = D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 其中红色与蓝色对应的 k^0 分别为 $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。点和线图中电极半径分布为 1 mm 和 $1 \mu\text{m}$ 。

Fig. 1. Cyclic voltammograms under different conditions ($D_O = D_R = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). The values of k^0 are $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (red) and $0.1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (blue), while the radii of the electrode are 1 mm (dotted line) and $1 \mu\text{m}$ (solid line).

表 1 不同条件下的传质速率 (m_T)。Table 1. Mass-transfer coefficient (m_T) under different conditions

Electrode process condition	Mass-transfer coefficient (m_T)
Steady state of disk electrode (radius: 1 mm)	$\sim 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Cyclic voltammetry on planar electrode	$\sim \sqrt{\frac{D_0}{RT/Fv}} \quad 1$
Rotating disk electrode	$0.62 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad 2$
Sphere/Hemisphere	$\frac{D_0}{r_0} \quad 3$
Disk	$\frac{4D_0}{\pi r_0} \quad 4$
Ultramicroelectrode	
Cylinder	$\frac{2D_0}{r_0 \ln \tau} \quad 4$
Band	$\frac{2\pi D_0}{w \ln(64D_0 t / w^2)} \quad 5$

¹ D_0 为氧化物种的扩散系数, ν 为扫描速率。

² ω 为旋转圆盘的转速, ν 为溶液的动力黏度系数。

³ r_0 球电极或半球电极或微盘电极的半径。

⁴ $\tau = 4D_0 t / r_0^2$

⁵ w 为带状电极的宽度

即为 Butler-Volmer 方程 [2]。根据净电流密度 i 和交换电流密度 i_0 的相对大小可以判断电化学反应的极化程度, 其中有两种极端情况进行简单分析。

$$1. |i| \ll i_0$$

当 $\eta \ll \frac{\alpha n F}{RT}$ 和 $\frac{\beta n F}{RT}$ 时, 公式可简化为

$$i = \frac{n F i_0}{RT} \eta \quad (2)$$

此时净电流密度 i 和过电势 η 之间呈正比关系, 且 i 远小于 i_0 , 即为通常所说的弱极化条件。因此, 根据公式, 实验上可以利用平衡电势附近的线性极化曲线的斜率求得 i_0 。

$$2. |i| \gg i_0$$

若 i_0 较小, 则有可能将电极电势极化到 $\eta > 100/n \text{ mV}$ 且不引起严重的浓度极化。此时反方向电流可以忽略, 公式可以改写为:

$$\eta = -\frac{2.303 RT}{\alpha n F} \lg i_0 + \frac{2.303 RT}{\alpha n F} \lg i \quad (3)$$

即为著名的 Tafel 公式, 此时表明过电势与净电流密度之间具有半对数关系。一般在实验中利用电化学工作站进行 Tafel 曲线实验, 之后再分析 η 和 $\lg i$ 的线性关系, 分别根据其斜率和截距得到 αn 和 i_0 。

Tafel 曲线是使用最广泛的实验方法之一, 实

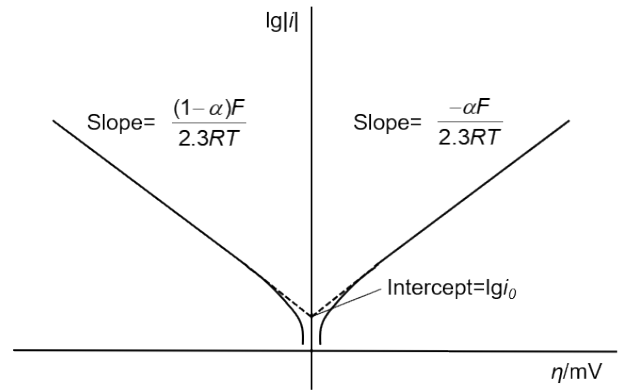


图 2. 电流 - 过电势曲线的阳极和阴极分支的 Tafel 图
Fig. 2. Tafel plot of anode and cathode branches of the current-overpotential curve

验上简单易行, 甚至仅需要简单培训的实验员便可以轻易完成。但是对 Tafel 曲线进行数据分析则需要一定的电化学理论基础, 并且需要考虑实际电化学体系中的 IR 降、充电电流以及适用的数据范围。例如 $|\eta| > 100/n \text{ mV}$ 是满足 Tafel 方程的一般经验条件。实际上, 根据公式, 若满足逆反

应可以忽略的条件, 即需要 $\frac{\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)}{\exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT}\eta\right)} \leq 1\%$,

此时 $|\eta| \geq 118/n$ 。然而许多准可逆反应在如此高的过电势下, 往往也存在着严重的浓度极化, 因

此可以适当降低忽略逆反应的判断标准。如若

$$\frac{\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)}{\exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right)} \leq 5\%, \text{ 则只需要满足 } |\eta| \geq 77/n$$

$$\text{mV; 若 } \frac{\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right)}{\exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right)} \leq 10\%, \text{ 则只需要满足 } |\eta| \geq 59/n \text{ mV 即可。}$$

2.1.2. 旋转圆盘电极方法

旋转圆盘电极利用绕通过其中心并垂直于盘面的轴转动，在电极表面获得稳定且更小的扩散层厚度 ($\delta = 0.62D_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$), 从而提高传质速率 (m_T), 提高传荷速率的测量上限。对于不可逆电极反应, 出现浓度极化时电流密度与动力学电流密度 (i_k) 和极限扩散电流密度 (i_d) 的关系如下:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}c_0^*}\omega^{-1/2} \quad (4)$$

其中, $i_k = nFkc_0^*$, k 为电极电势 E 下的反应速率常数。在实验中, 可在同一电极电势下改变不同电极转速 ω 测出相应的电流值 i , 然后对 i^{-1} 和 $\omega^{-1/2}$ 作图, 并进行线性分析, 根据其截距求得 i_k 。由该方法可知, 若 i_k 过大时, 则将由于截距过小而难以精确估算 i_k 。一般地, 若最高转速为 10^4 rpm, 则 k 的测量上限约为 $0.1\sim 1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

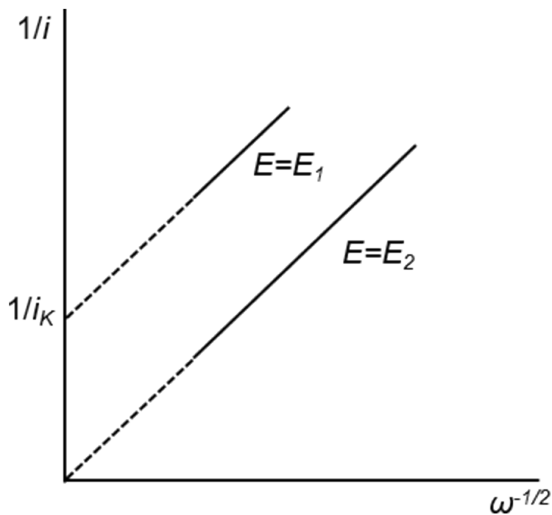


图3. 使用旋转圆盘电极法得到 $i^{-1}-\omega^{-1/2}$ 图, 截距为 $1/i_k$ 。
Fig. 3. The plot of $i^{-1}-\omega^{-1/2}$ obtained by using the rotating disk electrode method. The intercept is $1/i_k$.

2.1.3. 超微电极方法

早期为了研究诸如单细胞、单颗粒等微纳米尺度体系, 发展了超微电极技术。超微电极具有电极尺寸小、双电层电容小、 IR 降小、响应快、传质速率快以及信噪比高等特点 [3]。显然, 双电层电容小和 IR 降小的特点使得在采用超微电极进行实验时, 可以大幅减小非法拉第电流的干扰。另外, 超微电极即使在常规扫描速率 (如 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) 下也呈现为显著的稳态极化曲线的特征, 可以大大节省实验时间。一般使用超微电极分析动力学参数的步骤为: 通过稳态极化曲线读取 $\Delta E_{1/4}$ 和 $\Delta E_{3/4}$ ($\Delta E_{1/4}=E_{1/4}-E_{1/2}$, $\Delta E_{3/4}=E_{1/2}-E_{3/4}$; $E_{1/4}$ 、 $E_{1/2}$ 和 $E_{3/4}$ 为电极电流分别为极限扩散电流的 $1/4$ 、 $1/2$ 和 $3/4$ 时的电极电势), 查表得到 λ , α , ΔE^0 (部分数据如表 2 所示, 具体数据详见参考文献 *Anal. Chem.* 1992, 64, 2293), 最后根据公式 $k^0=D_0\lambda/r_0$ 计算得到 k^0 [4]。图 4 展示了典型的氧化还原电对在直径为 $10 \mu\text{m}$ 的超微电极上的循环伏安曲线, 其 $\Delta E_{1/4}$ 和 $\Delta E_{3/4}$ 分别为 39 mV 和 46 mV , 根据表 2 进行插值计算得到其 λ 为 1.4 , 因此, k^0 最终计算为 $0.014 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于超微电极的传质速率快, 因此其可测得的动力学参数上限较高。例如若超微电极半径为 $1 \mu\text{m}$, 其表面的传质速率与转速为 30 万转的旋转圆盘电极相近, 可测量的 k^0 上限为 $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$; 若超微电极半径为 100 nm , 则其可测量的 k^0 上限可提高至 $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

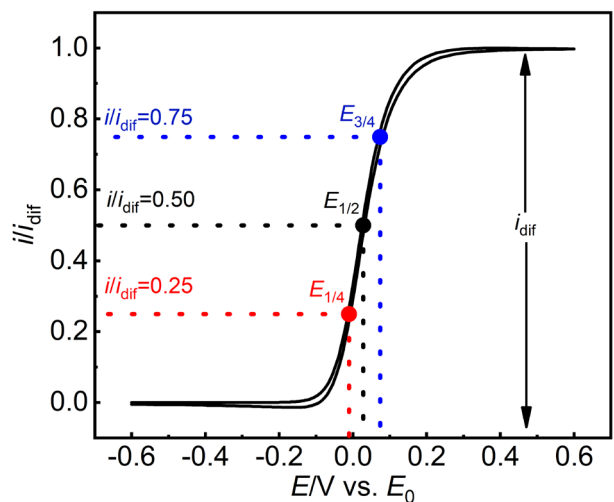


图4. 一对典型氧化还原电对 (O/R) 在超微电极上 (半径为 $10 \mu\text{m}$) 的循环伏安曲线。其中 $D_0=D_R=1\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 图中点分别为 $E_{1/4}$ 、 $E_{1/2}$ 和 $E_{3/4}$ 。
Fig. 4. Cyclic voltammograms of a typical redox couple (O/R) with an electrode radius of $10 \mu\text{m}$ ($D_0=D_R=1\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). The colored dots represent the inverse currents at $E_{1/4}$ (red), $E_{1/2}$ (black) and $E_{3/4}$ (blue).

表 2 超微电极稳态伏安曲线得到的动力学参数 [4]
Table 2. Kinetic Parameters from the Steady-State Voltammogram at a Microdisk Electrode[4]

$n\Delta E_{1/4}, \text{mV}$ $n\Delta E_{3/4}, \text{mV}$	Parameter	30.0	30.5	31.0	31.5	32.0	32.5	33.0	33.5
31.0	λ	4.17	0.84						
	α	0.78	0.94						
	$n\Delta E^{0'}$	9.0	27.0						
31.5	λ		3.49	1.49					
	α		0.77	0.87					
	$n\Delta E^{0'}$		10.5	19.3					
32.0	λ		6.12	1.45	0.40				
	α		0.61	0.86	0.92				
	$n\Delta E^{0'}$		6.8	19.6	41.4				
32.5	λ		5.21	3.89	0.81	0.20			
	α		0.63	0.68	0.88	0.92			
	$n\Delta E^{0'}$		7.7	9.9	28.6	56.9			
33.0	λ			5.34	2.50	0.43	0.08		
	α			0.58	0.74	0.89	0.91		
	$n\Delta E^{0'}$			7.8	13.8	40.6	81.5		
33.5	λ			6.45	3.74	1.55	0.12		
	α			0.49	0.64	0.79	0.90		
	$n\Delta E^{0'}$			6.7	10.4	19.4	71.9		
34.0	λ			7.36	4.67	2.70	0.77	0.17	
	α			0.41	0.55	0.68	0.83	0.88	
	$n\Delta E^{0'}$			6.1	8.8	13.3	30.4	64.0	
34.5	λ				5.43	3.49	1.97	0.33	0.15
	α				0.48	0.60	0.71	0.86	0.87
	$n\Delta E^{0'}$				7.9	11.1	16.8	47.8	67.5

2.1.4. 扫描电化学显微镜

扫描电化学显微镜 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 以超微电极为探针, 通过精密三维位移控制系统定位和基底之间的距离, 并对探针和基底施加一定的电化学激励, 测量两者之间的电流、电势或阻抗等电化学反馈信号, 从而得到基底的局域反应特性 [5]。更多详细的论述可以参考 scanning electrochemical microscopy, 3rd ed.; CRC Press: New York, 2022[6]。由于三维位移控制系统可以精确定位探针和基底之间的距离, 其精度可达到纳米级甚至亚纳米级, 极大地提高了探针和基底之间的物质传递速率, 并且超微电极也具有很高地时间分辨率, 因此 SECM 在电极过程动力学的高通量测以及电极材料的快速筛选和优化方面具有独特的优势, 成为研究电极过程动力学的有力手段之一。实验中最常用的方法是使用电流反馈模式, 即对探针施加合适的极化电势, 并控制探针逐渐逼近基底, 得到探针电流随探针-基底距离的变化曲线, 即为渐近曲线。当基底为惰性、或基底表面的反应活性较低时, 随着探针-基底间距 (d) 减小, 并小于稳态时扩散层的厚度, 由于空间位阻的关系, 扩散至探针表面的氧化还原电对流量降低, 探针的电流响应下

降, 此时为负反馈。反之, 当基底表面的反应活性较高, d 减小时, 由于探针表面的产物在基底上迅速再生, 形成物质传递的闭环, 相当于提高了物种的传质速率 (D/d), 探针的电流响应会随之上升, 此时为正反馈。在实验中, 一般渐近曲线为归一化电流 (探针电流 i_T 与溶液本体中稳态极限电流 $i_{T,\infty}$ 之间的比值, $I_T/i_{T,\infty}$) 和归一化距离 (探针-基底间距 d 与探针电极半径 r_0 的比值, $L=d/r_0$) 的关系曲线, 可表示为含有基底表面活性物种反应速率常数的经验函数 [6]。通过比对实验曲线和经验函数曲线, 并进行非线性拟合即可得到对应的动力学数据。在进行相关的实验分析时, 需要仔细辨别电化学反应体系的条件, 如果照搬文献中的经验公式, 则有可能造成较大的误差、甚至错误。另一种可靠的分析方法是数值仿真方法, 即根据研究的电化体系 and 实验条件, 通过数学建模计算渐近曲线, 并根据数值计算结果和实验结果修正数值仿真中使用的动力学参数, 直至两者重合 (即两组数据的误差平方和最小), 此时数学模型中使用的动力学参数即为求解值。图 5 为当基底仅发生 O 和 R 电对的氧化还原反应时, 不同的 k^0 对应的渐近曲线。具体的数学建模可参考笔者所撰写的由孙世刚教授主编的《电化学测量原理和方

法》第17章，在这里不再赘述 [7]。

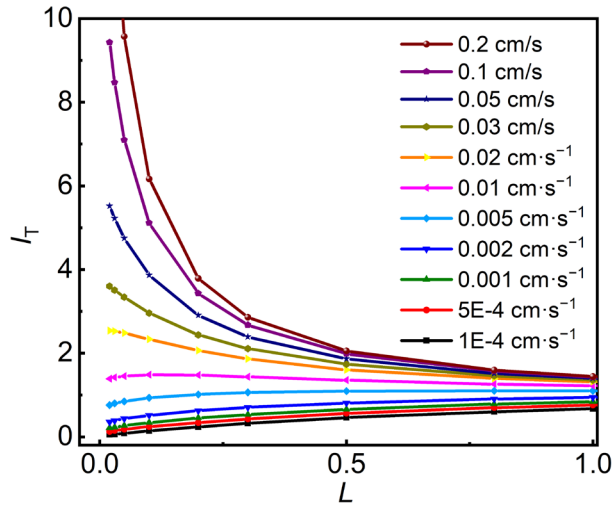


图5. 不同活性 (k^0) 基底上的渐近曲线。 $r_0 = 12.5 \mu\text{m}$, $D_O = D_R = 1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $C_R^* = 1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
Fig. 5. Asymptotic curves as a function of the heterogeneous reaction rate constant for electron transfer at the substrate. $r_0 = 12.5 \mu\text{m}$, $D_O = D_R = 1 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $C_R^* = 1 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

在实验中，探针与基底的距离的测量误差是分析动力学参数误差的主要来源。由于一般三维位移控制系统的定位精度很高，因此该问题便转化为探针-基底间距“零点”的判据问题。通常，在实验中使用完全负反馈或完全正反馈基底（即被研究物种在基底上不反应，或电子转移动力学足够快，以至于基底电极过程完全受扩散控制），然后根据其渐进曲线的拟合结果进行标定 [8]。另外一种方法是在探针夹具上增加一个高精度力传感器，根据探针与基底接触时的微小力值突变来确定两者的接触“零点” [9]。以上两种方法各有优缺点，前者通用性较强，但是需要较大的计算量，

且受实验条件限制；后者简单易行，但是有损坏探针和基底的风险，且对于一些软质基底可能不再适用；因此需要在实验中灵活使用。

2.1.5. 电化学阻抗谱

电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，通常也叫做交流阻抗。阻抗测试原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法，借用等效电路方法，人们将其引入到电极过程的分析中，发展成了一种经典的电化学研究方法 [10, 11]。若给黑箱（电化学系统 M）输入一个扰动函数 X，则其会输出一个响应信号 Y（图 6 (a)）EIS 中 X 为角频率为 ω 的正弦波电流信号，则其响应信号 Y 也为角频率为 ω 的正弦电势信号，通过分析研究响应信号 Y 和扰动信号 X 之间的关系，可以得到该电化学系统的动力学和电极界面结构等信息。为了保证 EIS 测量的因果性条件、线性条件以及稳定性条件，通常要求扰动函数 X 的振幅尽量小（如 10 mV）。

若仅考虑电化学活性物种在电极表面的传荷过程，其等效电路可表示为图 6(b) 所示，其中 R_u 为导线、电极和电解质在内的欧姆电阻， R_{CT} 为电荷传递电阻 ($R_{CT} = \frac{RT}{nFi_0}$)， C_{DL} 为电极表面双电层电容。经过数据处理得到的奈奎斯特 (Nyquist)

图如 6(c) 所示，其表现为一个圆曲线，其圆心坐标为 $(R_u - \frac{R_{CT}}{2}, 0)$ ，半径为 $\frac{R_{CT}}{2}$ ，根据该数据可以得到其交换电流密度 (i_0)。一般情况下，电极过程往往电荷传递和物质传递过程共同控制时，其典型的 Nyquist 图如 6(d) 所示，由高频区的一

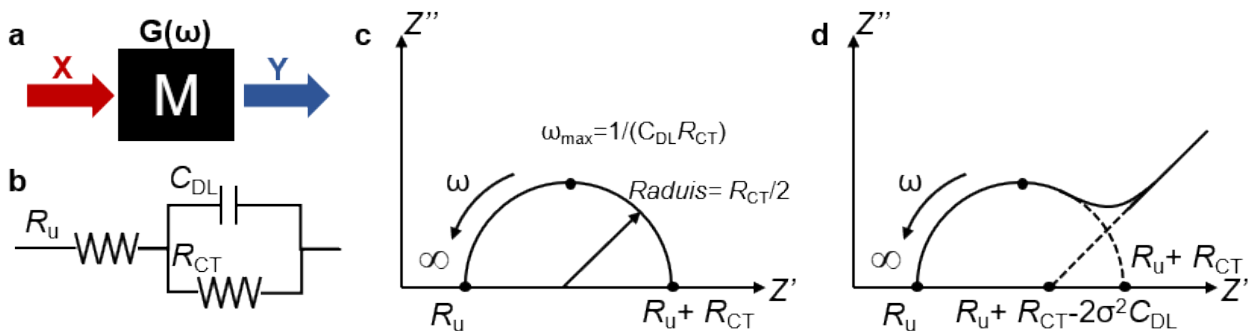


图6. (a) 电化学体系扰动及响应示意图；(b) 典型电极反应过程的等效电路图；(c) 传荷过程为控制步骤时电极反应的 Nyquist 图；(d) 电荷传递和物质传递为共同控制步骤时电极反应的 Nyquist 图。
Fig. 6. (a) The diagram of excitation and response of an electrochemical system. (b) Equivalent circuit of a typical electrochemical cell. (c) Impedance plot for an electrochemical system wherein the electron transfer is rate-determining step. (d) Impedance plot for an electrochemical system wherein the rate is determined by electron transfer and mass transfer.

个半圆和低频区的一条 45 度的直线构成。高频区为电荷传递过程控制，低频区为物质传递过程控制。同样，根据其半圆直径可以得到交换电流密度 (i_0)，另外可以根据高频区半圆顶点、实轴截距和低频区直线的实轴截距得到 C_{DL} 、 R_u 和 σ (电极对微扰的响应 Warburg 阻抗系数)。

需要注意的是，以上分析仅适用于简单的电极反应过程。在实际的测试过程中，电极的几何形状引起的物质扩散形式的变化及电极表面的物质吸附等都将增加体系的复杂性，进而得到不同的 Nyquist 图。更为重要的是，等效电路与阻抗谱并非是一一对应的关系，一个阻抗谱可以由多种等效电路来描述和解释。因此，需要首先借助多种实验方法确定体系的电化学过程，结合电极过程动力学规律和 EIS 分析，才能得到物理意义明确的动力学参数。

2.2. 暂态测量方法

2.2.1 电流阶跃法

采用电流阶跃法进行实验时，将通过工作电极上的电流保持在某一预先选定的数值，则工作电极的电势将随时间变化。若控制条件使得可以忽略逆反应的影响 (一般地，通过电流引起的超电势 $\geq 100/n$ mV)，则可推导出过电势随时间变化的关系公式：

$$\eta(t) = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFK^0 c_O^*}{i} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \quad (5)$$

其中， i 为设定的极化电流密度， τ 为该暂态过程的响应时间常数 [1]。将 $\eta(t)$ 与 $\ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]$ 作图，可根据其斜率得到 αn 的数值；外推到 $t=0$ 时， $\eta(0) = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFK^0 c_O^*}{i}$ ，即可以根据其截距求出唯一的未知量 k^0 。在实验中一般可以设定一组不同的电流 i ，根据电流阶跃曲线求出对应的 $\eta(0)$ 值；然后再根据 $[\eta(0), i]$ 的半对数关系计算得到 k^0 ，以此来减小实验误差 (图 7)。

需要特别注意的是，在接通电路的瞬间，电极电势突变到对应于 $\eta(0)$ 的数值。然而，在实际实验过程中，该现象不会发生，而是表现为初期电势较快地上升，如所示。这是由于在电势迅速变化的初期 (τ_c 内)，双电层充电电流引起较为显著的电势变化滞后现象，故而该部分数据将不

适用于公式，需要在分析中将该部分数据摒弃。另外，若电极反应较快，则需要更高的电流才能引起足够大的电化学极化。由于双电层充电的时间常数 $\tau \propto \frac{1}{i}$ ，而电化学暂态过程时间常数 $\tau \propto \frac{1}{i^2}$ ，随着电流 i 的增大，充电电流的影响越严重，即 τ_c 与 τ 的相对值越大。当 $\tau_c = \tau$ 时， $\eta(t)$ 随 t 的变化曲线都将受到充电过程的影响，无法得到准确的 k^0 。一般电流阶跃法测量 k^0 的上限约为 $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

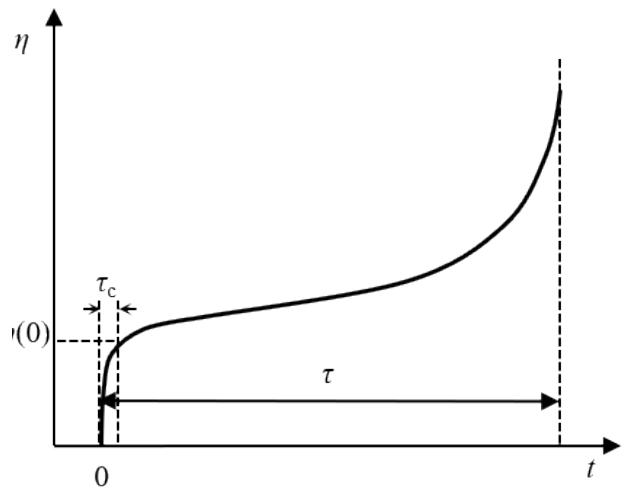


图 7. 逆反应可忽略时的电极电势 - 时间变化曲线
Fig. 7. Constant-current chronopotentiometric response for an irreversible electrode process

2.2.2. 电势阶跃法

电势阶跃指的是在实验时将工作电极的电势保持在某设定的数值，通过工作电极上的电流将随时间变化，即

$$i(t) = i_{\eta}^* \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad (6)$$

其中， i_{η}^* 为在对应的过电势 η 下不发生浓度极化的动力学电流； erfc 为互补误差函数

$$\left(\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-m^2) dm \right); \quad \lambda = \frac{k_c^*}{D_O^{1/2}} + \frac{k_a^*}{D_R^{1/2}}$$

(k_c^* 和 k_a^* 分别为对应的阴极和阳极反应速率常数)

[2]。当 $\lambda t^{1/2} \ll 1$ 时，公 (6) 式可近似为

$$i(t) = i_{\eta}^* \left(1 - \frac{2\lambda}{\pi^{1/2}} t^{1/2} \right) \quad (7)$$

因此，可根据 $i(t)$ 与 $t^{1/2}$ 之间的线性拟合结果

外推求得 $t=0$ 时的截距 i_{η}^* 。与电流阶跃法类似，在实际实验中一般改变不同的恒电势，得到 $i(t)$ 变化曲线；然后根据 $i(t)$ 与 $t^{1/2}$ 的线性拟合结果得到截距，即消除了浓度极化影响的动力学电流 i_{η}^* ；之后再根据 i_{η}^* 与过电势 η 的关系求得动力学参数。实际实验中电流随时间变化曲线往往如图 8 所示，其与公式预测结果之间的区别主要在于：1，实验曲线中开始极化后电流上升需要一段时间，这是由恒电势实验中测量仪器的“时间常数”引起的。随着仪器技术的进步，该时间常数一般在微秒至几十微秒量级，不会对测量结果造成严重影响。2，在 $t < \tau_c$ 的时间内，由于电化学反应体系中双电层充电的影响，实际电流大于理论值，该部分则会给分析结果带来较大的测量误差。然而，若反应速率较大，则 λ 较大，为了满足 $\lambda t^{1/2} \ll 1$ ，需要在 t 较小的一段数据上进行分析。显然，反应速率越大，分析结果的可靠性越低。另外，理论上恒电势过程中电极表面扩散层厚度为 $\delta = \sqrt{\pi D t}$ ，即恒电势反应过程将不会达到稳态。但是在实际实验过程中，由于溶液本体中固有的对流现象存在，一旦 δ 的数值随时间增大到接近或达到由于对流作用所造成的扩散层厚度，电极过程将达到稳态，电极电流随时间的响应曲线将不满足公式。当溶液中仅存在自然对流时，其造成的扩散层厚度约为 10^{-2} cm，即要求 t 的最大取值为数秒。因此，实验上常需要截取 $i-t$ 响应曲线中最大电流右侧附近时间至几秒钟之内

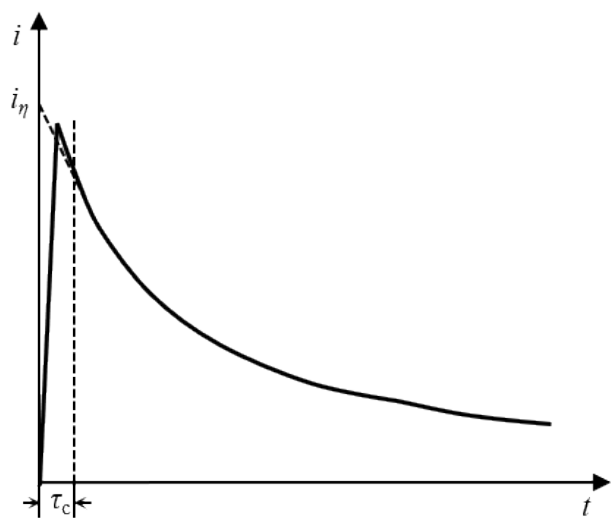


图 8. 电势阶跃实验中电流随时间的变化曲线
Fig. 8. Current response with time during a potential step

的数据进行分析。实验结果表明，与电流阶跃方法相同，电势阶跃方法可测量的动力学参数的上限约为 $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.2.3. 循环伏安法

循环伏安 (CV) 过程中，电极电流随电势变化关系无法得到解析解，只能通过数值计算求出。计算结果表明，其电位峰峰差 (ΔE_p) 主要由仅包含未知量 k^0 的无量纲参量 Ψ 决定，即

$$\Psi = k^0 \frac{D_o}{D_R} / \sqrt{\pi D_o \nu \frac{nF}{RT}} \quad (8)$$

因此，一般情况下只需要在某扫速下根据 CV 图读取的 ΔE_p ，即可得到 Ψ ，进而计算得到 k^0 。然而，文献或教科书中却很少涉及 ΔE_p 与 Ψ 的数值对照关系，其中引用最频繁的早期 Nicholson 的文献 (Anal. Chem. 1965, 37, 1351) 中的数据量较少，多数需要进行插值计算，导致结果误差较大 [12]。在这里，我们通过数值计算给出一组更为精确的数据 (表 3)，供读者参考，两者对比曲线如图 9 所示。为了使实验及分析结果更为准确，通常需要改变不同的扫速 (ν)，并根据 CV 图读取对应的 Ψ 值，然后 Ψ 对 $\nu^{-1/2}$ 线性作图得到斜率，最后根据公式计算得到 k^0 。需要注意的是，当 $\Delta E_p > 120 \text{ mV}$ 时， ΔE_p 基本与 $\lg \Psi$ 呈线性关系，因此可以根据表 3 中的数据，经过线性插值得到 ΔE_p 下更精确的 Ψ 值。

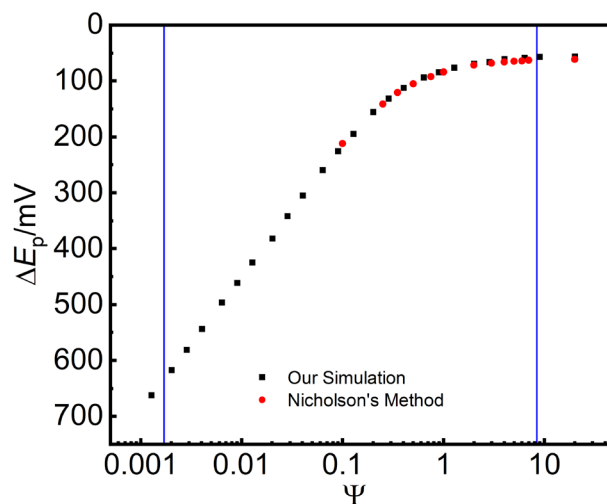


图 9. ΔE_p 与无量纲参数 Ψ 之间的关系曲线。其中红色数据点来自于 Nicholson 文献 [12]，黑色数据点基于数值计算仿真。
Fig. 9. Plot of ΔE_p vs. Ψ . The red dots are based on Nicholson [12], and the black dots are based on numerical computation.

表 3 通过数值计算得到的不同条件下 ΔE_p 与无量纲参数 Ψ 数据表格
 Table 3. Variation of ΔE_p with Ψ under different conditions based on numerical computation

$v/(V \cdot s^{-1})$	$-\lg(k^0/m \cdot s^{-1})$	$\Delta E_p/mV$	Ψ
0.5	6.5	662.6	0.00128
0.02	7.0	617.6	0.00202
0.1	6.5	581.3	0.00286
0.5	6.0	543.8	0.00404
2	5.5	496.7	0.00639
0.01	6.5	461.5	0.00904
0.005	6.5	424.7	0.0128
2	5.0	382.4	0.0202
0.1	5.5	342.0	0.0286
0.5	5.0	305.3	0.0404
0.002	6.0	259.8	0.0639
1	4.5	225.7	0.0904
0.5	4.5	194.9	0.128
2	4.0	155.6	0.202
0.1	4.5	131.9	0.286
5	3.5	112.7	0.404
2	3.5	93.7	0.639
0.1	4.0	84.8	0.904
0.5	3.5	76.7	1.28
0.2	3.5	69.6	2.02
0.001	4.5	66.8	2.86
0.5	3.0	61.5	4.04
0.02	3.5	58.7	6.39
0.1	3.0	57.5	9.04
0.02	3.0	56.3	20.2

由公式 (8) 可知, 若选用较高的 v 值, 则可测得更大的 k^0 上限。但是, 由于实际实验中双电层的影响, v 不能无限增大。当 v 为 $100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 可测量的 k^0 大约为 $0.1 \sim 1.0 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 即本方法的测量上限。另外, 需要注意的是, 溶液电阻引起的 IR 降会导致电势测量误差, 会对 ΔE_p 精度造成显著影响。 IR 降同样会影响电流阶跃和电势阶跃的分析结果, 故需要在实验中特别注意, 并进行适当补偿。

除了以上方法之外, 还有其他的一些实验方法, 如具有时间分辨的谱学技术等。其主要是根据反应物种的特征谱学信号直接或间接在电极表面测量其随时间变化的规律, 进而估计其动力学

参数。由于谱学信号往往对应着物质组分、分子结构以及晶向演化等信息, 电化学谱学技术在分子水平上推断反应机理及其动力学过程具有极大优势, 正逐渐发展成为有力的研究手段。

3. 总结

总之, 电子转移速率常数是一个电化学反应的重要本征参数之一, 其测量方法也多种多样。为此, 首先需要了解不同实验方法的技术特点和局限性, 在进行实验测量前, 根据研究的电化学体系以及研究目标选择合适的实验方案。通常情况下, CV 几乎是研究未知电化学体系必须进行的

实验, 根据 CV 结果, 可以初步判断电荷转移过程及其反应可逆性 (即其反应速率常数的大致范围)。对于电催化剂的研究, 其电极材料的制备和负载往往是关键因素。一般地, 为了排除材料不一致造成的实验测试误差, 电极尺寸不宜过小, 因此多采用常规尺寸电极极化曲线方法。对于快速反应体系, 则通过旋转圆盘提高其动力学速率检测上限。对于一些快速的电化学反应体系, 则需要使用超微电极、SECM 等方法才能得到相对准确的动力学数据。而 EIS 除了能得到电化学反应的动力学数据, 还可以解析复杂电极反应过程和电极界面结构信息。而对于难以达到稳态的电极过程, 则需要结合暂态方法进行分析。在确定好实验方案之后, 则需要根据实验方法特点和要求, 控制好实验条件, 根据实验数据, 并结合相应的理论或经验公式、或数值仿真进行分析得到合理的动力学参数, 为后续的实验研究提供基础。

参考文献 (References):

- [1] Bard A J, Faulkner L R, White H S. Electrochemical methods: Fundamentals and applications[M]. 3rd. New York: Wiley, 2022.
- [2] Cha Q X. Kinetics of electrode process[M]. China: Science Press, 2015.
- [3] Zhang Z X. Ultramicroelectrode electrochemistry[M]. China: Science Press, 1998.
- [4] Mirkin M V, Bard A J. Simple analysis of quasi-reversible steady-state voltammograms[J]. Anal. Chem., 1992, 64(19): 2293–3302.
- [5] Bard A J, Fan F R F; Kwak J, Lev O. Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles [J]. Anal. Chem., 1989, 61(2): 132–138.
- [6] Bard A J, Mirkin M V. Scanning electrochemical microscopy[M]. 3rd. New York: CRC Press, 2022.
- [7] Sun S G. Fundamentals and methodologies of electrochemical measurement[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2021.
- [8] Wipf D O, Bard A J. Scanning electrochemical microscopy X. high resolution imaging of active sites on an electrode surface [J]. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: L4.
- [9] Zhan D P, Han L H, Zhang J, Shi K, Zhou J Z, Tian Z W, Tian Z Q. Confined chemical etching for electrochemical machining with nanoscale accuracy[J]. Acc. Chem. Res., 2016, 49(11): 2596–3604.
- [10] Huang Q A, Park S M. Unified model for transient faradaic impedance spectroscopy: Theory and prediction [J]. J. Phys. Chem. C, 2012, 116(32): 16939–16950.
- [11] Cao C N, Zhang J Q. Introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. China: Science Press, 2002.
- [12] Nicholson R S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics[J]. Anal. Chem., 1965, 37(11): 1351–1355.

Measurements of Rate Constant for Electrode Reactions

Lian-Huan Han^{a,*}, Jia-Yao Guo^b, Miao-Miao Cui^b

^aDepartment of Mechanical and Electrical Engineering, Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

^bCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract

Standard electron-transfer rate constant is one of the intrinsic properties for an electrochemical reaction, which is significant in the study of electrode kinetics. It is a key criterion for one to clarify the mechanism and pathway of a specific electrochemical reaction, and to screening and design the electrocatalysts and battery materials. Herein, we will introduce the measuring methods of rate constant for electrode reactions, including polarization curve, rotating disk electrode, ultramicroelectrode, scanning electrochemical microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, current step, potential step and cyclic voltammetry, etc., to provide a guide to investigate electrode kinetics for graduate students and researchers in the related fields.

Keywords: Rate constant; Mass-transfer coefficient; Stationary techniques; Transient techniques